

Marcos Pedrero

Aplicación de la Termodinámica a los gases

On fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

H. POINCARÉ.

LA Termodinámica se apoya en dos principios fundamentales que la experiencia ha verificado en sus múltiples consecuencias. Ellos son.
1.º El principio de la conservación de la energía, del cual el principio de Mayer o principio de la equivalencia del calor no es más que un caso particular.

2.º El principio del aumento de la entropía, más comúnmente llamado principio de Carnot o principio de Clausius; y que nos indica que después de haber transformado trabajo en calor realizar integralmente la transformación inversa es imposible.

«Para explicar porque razones todos los físicos han llegado a adoptar estos dos principios, dice H. Poincaré, yo no he encontrado nada mejor que seguir en mi exposición el orden histórico. El espectáculo de los largos tanteos por los cuales el hombre llega a la verdad es muy instructivo en sí mismo. Se observará el rol importante que han desempeñado diversas ideas teóricas y aun metafísicas hoy día abandonadas o tenidas como dudosas. Los dos principios apoyados ahora sobre sólidas experiencias han sobrevivido a estas frágiles hipótesis, sin las cuales tal vez no habrían sido descubiertos. Es así como se retiran las cerchas a los arcos una vez terminada su construcción».

La determinación de la ecuación de estado de los cuerpos o sea la relación entre la presión, volumen y temperatura ha sido uno de los problemas más im-

NOTA.—Como ayudante de Laboratorio de la Universidad tuve ocasión de ocuparme de Termodinámica y en 1922 di algunas conferencias en el Centro de Matemáticas presidido por nuestro distinguido profesor don Ricardo Poenich. Expuse entonces algunas de mis teorías entre ellas una de los gases.

portantes de los cuales se ocupa la Termodinámica. Este problema no ha sido resuelto todavía en forma completa. Así en los flúidos encontramos una infinidad de fórmulas propuestas por diversos físicos y que sólo son verificadas entre ciertos límites o para un cierto número de flúidos; igualmente las consecuencias que es posible deducir de esas fórmulas utilizando los dos principios de Termodinámica se encuentran algunas confirmadas por la experiencia y otras en completo desacuerdo.

Entre las ecuaciones de estado de los flúidos dos ecuaciones son muy conocidas y ellas son las de Clausius y Van der Waals

$$\frac{p(v-a)}{T} = R - \frac{r(v-a)}{T^2(v+\beta)^2}$$

$$\frac{p(v-a)}{T} = R - \frac{r(v-a)}{Tv^2}$$

La segunda fórmula deducida de la teoría cinética de los gases ha dado origen a la *teoría de los estados correspondientes* y que la experiencia ha confirmado en parte. Las hipótesis en que ella se apoya no son válidas que para moléculas monoatómicas. Pero analizada la ecuación de Van der Waals ante los dos principios resultaría que el calor específico a volumen constante debería depender únicamente de la temperatura *, y esta consecuencia está en desacuerdo con los resultados experimentales. Las experiencias de Joly han llevado a Amagat a los resultados siguientes a la temperatura de 50 grados centígrados en el anhídrido carbónico.

Presiones en atmósferas	Valores de Cv
50	0,1918
70	0,2132
90	0,2585
100	0,3056

* En efecto según los dos principios de Termodinámica $\frac{1}{T} \left(\frac{dc}{dv} \right)_T = A \left(\frac{d^2p}{dT^2} \right)_v$ y la ecuación de Van der Waals da $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$

Las experiencias de Witkowski en el aire dan a la temperatura de -130 grados centígrados y presión de 1 atmósfera $c_v = 0,169$, en cambio a la misma temperatura y presión de 20 atmósferas $c_v = 0,255$.

Una hipótesis puede tener éxito para obtener una ecuación de estado siempre que las consecuencias que resulten al hacer su análisis ante los dos principios sean verificados por la experiencia. Pero naturalmente las consecuencias que se pueden deducir son innumerables y no todas pueden ser verificadas. Encontraremos que algunas son confirmadas por la experiencia y otras no. Imaginemos que una de esas consecuencias sea confirmada por la experiencia. Dejando ahora a un lado la hipótesis primitiva, que no sería más que un caso particular de la consecuencia verificada, entraríamos utilizando los dos principios de Termodinámica a establecer la ecuación de estado para esta consecuencia. Sin embargo, la ecuación de estado así obtenida, tendría mucho de arbitrario y no llegaríamos a una ecuación determinada como la de Van der Waals, por ejemplo, sin introducir nuevas hipótesis.

Como aplicación de lo que acabamos de exponer en el párrafo anterior, haremos una aplicación. Imaginemos un gas perfecto de calores específicos constantes y hagamos el análisis ante los dos principios de Termodinámica. Encontraremos una consecuencia muy interesante: su energía interna U es una función lineal del producto de la presión por el volumen específico, es decir

$$1) \quad (*) \quad U = Anpv + Cte$$

Hagamos ahora abstracción completa de la hipótesis primitiva para analizar esta consecuencia (1) ante los dos principios. Encontraremos que la ecuación de estado es entonces

$$pv = RT$$

pero R no es ya constante sino una función de la entropía que la teoría deja indeterminada. Los calores específicos dependerían únicamente de la entropía. ¿Esta última consecuencia sería aplicable a los sólidos? Analicé entonces el problema como demuestro a continuación:

Una de las aplicaciones más interesantes con la hipótesis de los quanta era la previsión del calor específico en los sólidos. La expresión establecida para C_p en la hipótesis de los quanta es

$$2) \quad C = F \left(\frac{T}{\varphi} \right)$$

en la cual φ designa una función independiente de la temperatura. La relación anterior nos da

(*) Si por E designamos el equivalente mecánico del calor, se tiene $A = \frac{1}{E}$. Además $n = \frac{n}{C-c}$ siendo C y c los calores específicos a presión y volumen constante respectivamente.

$$3) \quad \left(\frac{dC}{dp}\right)_S = F' \left(\frac{T}{\varphi}\right) \left[\frac{1}{\varphi} \left(\frac{dT}{dp}\right)_S - \frac{T\varphi'}{\varphi^2} \right]$$

Según los principios de Mayer y Carnot

$$4) \quad (*) \quad dS = \frac{C dT}{T} - \frac{A dv}{dT} dp$$

de donde

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_S = \frac{AT}{C} \frac{dv}{dT}$$

y reemplazando en (3)

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_S = F' \left(\frac{T}{\varphi}\right) \left[\frac{AT}{C\varphi} \frac{dv}{dT} - T \frac{\varphi'}{\varphi^2} \right]$$

Luego si C no dependiera más que de la entropía $\frac{dC}{dp}$ sería cero y por consiguiente

$$\frac{AT}{C\varphi} \frac{dv}{dT} - T \frac{\varphi'}{\varphi^2} = 0$$

de donde

$$\frac{dV}{dT} = \frac{C\varphi'}{A\varphi}$$

relación que ha sido verificada en los sólidos desde las más altas temperaturas hasta las más bajas del hidrógeno líquido.*

Si a la hipótesis expresada por fórmula (1) se agrega una nueva condición de que el efecto Thomson dependa únicamente de la temperatura, se obtiene para dicho efecto

$$\beta = \frac{T_c}{(n+1)p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^n$$

(*) Si dividimos ambos miembros de esta ecuación por C y consideramos que C sea función de la entropía, obtendremos dos términos que son diferenciales exactas, luego el tercero también lo es. Resulta así una demostración más sencilla.

(1) Véase conferencia de W. Ners. La théorie du rayonnement et les quanta. (Congreso de Bruselas 1911) Langevin et Broglie.

siendo T_c y p_c la temperatura y presión crítica y n la constante que figura en ecuación (1) que en un gas perfecto es $n = \frac{c}{C-c}$

Con los elementos críticos de Amagat esa fórmula nos da para $T = 290$ en el anhídrido carbónico

$$\beta = 1,16$$

y se sabe que las experiencias de Thomson dieron a esa temperatura y presión de 35 atmósferas $\beta = 1,22$.

La ecuación de estado correspondería entonces a la propuesta por Callendar, quien hace variar el exponente de la temperatura de su ecuación de estado con el índice atómico del gas.

Otras consecuencias interesantes de la hipótesis (1) la veremos más adelante al hacer el desarrollo matemático.

Yo he demostrado que los dos principios fundamentales de Termodinámica permiten establecer las dos relaciones generales siguientes

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A p v}{(C-c) T} = \frac{1 - \Delta}{(1 + \Delta')^2} \\ \frac{A p v}{(C-c) T} = \frac{1 + \Delta}{(1 + \Delta')(1 + \Delta'')} \end{array} \right.$$

y que los términos Δ , Δ' y Δ'' son las anomalías respecto a las leyes de Mariotte, Gay-Lussac y Joule, respectivamente. Si β designamos el efecto Thomson se obtiene para la anomalía de Gay-Lussac

$$\Delta' = \frac{C\beta}{A v}$$

Si el gas es perfecto se sabe que

$$\frac{A p v}{(C-c) T} = 1$$

En estas ecuaciones A es constante e igual a $\frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor.

(Continuará).